

⑤

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



Int. Cl.:

C 07 c, 69/28

C 08 g, 23/00

C 09 k, 3/00

C 08 k, 1/36

(C)

⑥

Deutsche Kl.:

12 q, 31/02

39 b5, 23/00

12 o, 27

39 b8, 1/36

⑩

⑪

⑫

⑬

⑭

Offenlegungsschrift 2133 374

Aktenzeichen: P 21 33 374.4

Anmeldetag: 5. Juli 1971

Offenlegungstag: 20. Januar 1972

Ausstellungspriorität: —

⑮

Unionspriorität

⑯

Datum: 6. Juli 1970

⑰

Land: V. St. v. Amerika

⑱

Aktenzeichen: 52724

⑲

Bezeichnung: Neue sterisch gehinderte Phenolester von Glykolen und ihre Verwendung als Stabilisatoren

⑳

Zusatz zu: —

㉑

Ausscheidung aus: —

㉒

Anmelder: CIBA-Geigy AG, Basel (Schweiz)

Vertreter gem. § 16 PatG: Zumstein sen., F., Dr.; Assmann, E., Dr.; Koenigsberger, R., Dr.; Holzbauer, R., Dipl.-Phys.; Zumstein jun., F., Dr.; Patentanwälte, 8000 München

㉓

Als Erfinder benannt: Kleiner, Eduard K., New York; Spivack, John D., Spring Valley; N. Y. (V. St. A.)

BEST AVAILABLE COPY

DT 2133374

Dr. F. Zumstein sen. - Dr. E. Assmann
Dr. R. Koenigsberger - Dipl.-Phys. R. Holzbauer - Dr. F. Zumstein jun.
PATENTANWÄLTE

2133374

TELEFON: SAMMEL-NR. 225341
TELEX 529979
TELEGRAMME: ZUMPAT
POSTSCHECKKONTO: MÜNCHEN 91139
BANKKONTO:
BANKHAUS H. AUFHÄUSER

8 MÜNCHEN 2.
BRÄUHAUSSTRASSE 4/III

53/N

Case 3-3346/GC 464

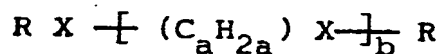
CIBA-GEIGY A.G., Basel/Schweiz
=====

Neue sterisch gehinderte Phenolester von Glykolen
=====

und ihre Verwendung als Stabilisatoren
=====

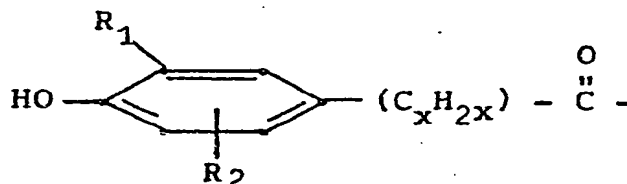
Die Erfindung betrifft die Stabilisation von organischem Material, das üblicherweise der oxydativen Zersetzung unterliegt, mit neuen sterisch gehinderten Phenolestern von oligomeren Glykolen und Thioglykolen.

Die neuen erfindungsgemäßen Verbindungen haben die Formel



worin X Sauerstoff oder Schwefel, vorzugsweise Sauerstoff,
a 2 bis 6, vorzugsweise 2 bis 4
b 3 bis 40, vorzugsweise 3 bis 28 und am meisten bevorzugt 3
bedeuten, und worin R

- 2 -



bedeutet, wobei R_1 in dieser Formel eine Alkylgruppe mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen,

R_2 Wasserstoff oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise eine Alkylgruppe mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in ortho-Stellung zu der Hydroxylgruppe, und

x 0 bis 6, vorzugsweise 0 bis 2,

darstellen.

Es ist bekannt, organische Materialien mit sterisch gehinderten Phenolestern von Mono- oder Dialkylenglykolen zu stabilisieren. Überraschenderweise wurde nun gefunden, daß die entsprechenden Ester von Polyalkylenglykolen oder Thioglykolen eine bessere stabilisierende Wirkung zeigen als die Ester der Mono- oder Dialkylenglykole.

Die bei der Definition der neuen Verbindungen erwähnten Alkylgruppen R_1 und R_2 können unabhängig voneinander Methyl, Äthyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, sek.-Butyl, tert.-Butyl, Amyl, tert.-Amyl, sek.-Amyl, Hexyl, Isoheptyl, Octyl oder tert.-Octyl bedeuten.

Die erfindungsgemäßen phenolischen Esterverbindungen sind nützlich als Stabilisatoren von organischen Materialien, die üblicherweise der oxydativen Zersetzung unterliegen. Solche Materialien schließen ein: synthetische organische polymere Verbindungen, wie Vinylharze, die bei der Polymerisation von Vinylhalogeniden oder bei der Mischpolymerisation von Vinylhalogeniden mit ungesättigten polymerisierbaren Verbindungen, beispielsweise Vinylestern, α,β -ungesättigten Aldehyden und ungesättigten Kohlenwasserstoffen, wie Butadienen und Styrol, gebildet werden;

109884/1978

Poly- α -olefine, wie Polyäthylen, Polypropylen, Polybutylen, Polyisopren und ähnliche einschließlich der Mischpolymerisate von Poly- α -olefinen; Polyurethane, wie solche, die man aus Polyolen und organischen Polyisocyanaten herstellt; Polyamide, wie Polyhexamethylenadipinsäureamid und Polycaprolactam; Polyester, wie Polymethylenterephthalate; Polycarbonate; Polyacetale; Polystyrol; Polyäthylenoxyd und Mischpolymerisate, wie solche aus hochschlagfestem Polystyrol, das Mischpolymerisate von Butadien und Styrol enthält, und Mischpolymerisate, die durch Mischpolymerisation von Acrylnitril, Butadien und/oder Styrol gebildet werden. Andere Materialien, die mit den erfindungsgemäßen Verbindungen stabilisiert werden können, schließen ein Schmieröle der aliphatischen Ester-Art, beispielsweise Di-(2-äthylhexyl)-azelat, Pentaerythrit-tetracaproat und ähnliche; tierische und pflanzliche Öle, beispielsweise Leinsamenöl, Fett, Talg, Schweineschmalz, Erdnußöl, Dorschlebertranöl, Rizinusöl, Palmöl, Maisöl, Baumwollsaamenöl und ähnliche; Kohlenwasserstoffmaterialien, wie Gasolin, Mineralöl, Brennstofföl, trocknende Öle, Schneidflüssigkeiten, Wachse, Harze und Kautschuk; Fettsäuren, wie Seifen und ähnliche.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen können aus den entsprechenden Säuren, Säurechloriden oder niedrigen Alkylestern und Glykolen oder Thioglykolen unter Verwendung gut bekannter Veresterungsverfahren hergestellt werden. Die Ausgangsmaterialien zur Herstellung der erfindungsgemäßen Verbindungen sind im Handel erhältlich und/oder können gemäß dem Fachmann geläufigen Verfahren hergestellt werden.

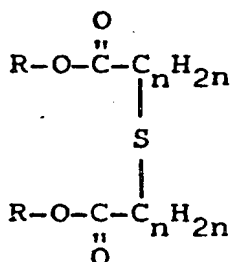
Ein anderes Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Ester, die sich von sterisch gehinderter Hydroxyphenylpropionsäure ableiten, besteht darin, daß man das oligomere Glykol oder Thioglykol mit Acrylsäure verestert und danach das sterisch gehinderte Phenol via einer Michael-Addition einführt.

Im allgemeinen werden die erfindungsgemäßen Stabilisatoren in Mengen von etwa 0,005 bis etwa 5 Gewichts-% der Zusammensetzung

verwendet. Ein besonders bevorzugter Bereich für Polyolefine, wie für Polypropylen, liegt im Bereich von etwa 0,05 % bis etwa 2 %, wobei ein Bereich von etwa 0,1 % bis etwa 1 % am meisten bevorzugt ist.

Die bei der vorliegenden Erfindung verwendeten Stabilisatoren können allein oder zusammen mit anderen Stabilisatoren oder Zusatzstoffen bzw. zugefügten Materialien verwendet werden. Besonders nützlich ist in einigen Fällen eine Zusammensetzung, die eine erfindungsgemäße aktive Verbindung zusammen mit dem Stabilisator Dilauryl-β-thiodipropionat oder Distearyl-β-thiodipropionat enthält.

Besonders nützlich mit den erfindungsgemäßen Stabilisatoren zusammen sind Verbindungen der Formel



worin R eine Alkylgruppe mit 6 bis 24 Kohlenstoffatomen und n eine ganze Zahl von 1 bis 6 bedeuten.

Andere Antioxydantien, Mittel gegen Ozon, thermische Stabilisatoren, Absorbentien für ultraviolettes Licht, färbende Materialien, Farbstoffe, Pigmente, Metallchelatomittel usw. können zusammen mit den erfindungsgemäßen Verbindungen verwendet werden.

Die folgenden Beispiele erläutern die Erfindung, ohne sie jedoch zu beschränken.

109884/1978

Beispiel 1

A. Polytetramethylenätherglykolbis-[3-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionat] (Stabilisator 1)

200 mg Lithiumhydrid und 168 g Polytetramethylenätherglykol (Molgewicht 670) wurden zusammen in Stickstoffatmosphäre auf etwa 50°C erwärmt, bis die Gasentwicklung aufhörte. 154 g Methyl-3-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionat werden dann zugefügt, und der Reaktionskolben wird gut mit Stickstoff gespült und auf 138 bis 148°C während 1 1/2 Stunden bei Atmosphärendruck und anschließend auf 148 bis 150°C bei einem Druck von 15 mm Hg weitere 3,75 Stunden erhitzt. 20,8 ml Methanol werden während dieser Zeit gesammelt. Die Reaktionsmischung wird auf Raumtemperatur abgekühlt und mit 3 g Essigsäure neutralisiert. Die Reaktionsmischung wird dann in 700 ml Benzol gelöst, nacheinander mit Wasser, gesättigter Natriumbicarbonatlösung, gesättigtem Natriumchlorid und schließlich mit Wasser gewaschen. Die Benzollösung wird über Natriumsulfat getrocknet, und das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt. Ausbeute: 264 g eines zurückbleibenden viskosen Öls.

Analyse: Äquivalentgewicht bei der Titration mit
Tetrabutylammoniumhydroxyd - 580

Refraktionsindex (n_D^{22}) - 1,4960

B. Polytetramethylenätherglykolbis-[3-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionat] (Stabilisator 1a)

Das allgemeine Verfahren von A wird wiederholt, wobei man jedoch 220 g Polytetramethylenätherglykol (Molgewicht 2000) und 73,5 g Methyl-3-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionat in Anwesenheit von 95 mg Lithiumhydrid als Katalysator umsetzt. Das Produkt wird in Form eines viskosen, fast farblosen Öls isoliert.

Analyse: Äquivalentgewicht bei der Titration mit
Tetrabutylammoniumhydroxyd - 1119

Refraktionsindex (n_D^{22}) - 1,4807

Beispiel 2

Das Verfahren von Beispiel 1A wird wiederholt, wobei man anstelle des Methyl-3-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionats stöchiometrisch äquivalente Mengen der folgenden Ester verwendete:

- a) Methyl-3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxyphenylacetat
(Stabilisator 2)
- b) Methyl-3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxybenzoat
(Stabilisator 3)
- c) Methyl-6-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)-hexanoat
(Stabilisator 4)

wobei man die entsprechenden Ester von Polytetramethylenätherglykol erhielt.

Beispiel 3

Tetramethylenglykolbis-[3-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionat] (Stabilisator 5)

4,1 g Natriummethylat werden zu 48,5 g Tetraäthylenglykol bei 60°C in einer Atmosphäre von trockenem Stickstoff zugefügt, und dann rührt man, bis sich alles gelöst hat. 100 g Methyl-3-(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionat werden dann zugegeben, und die Reaktionsmischung wird auf 150 bis 154°C erhitzt. 10,2 ml Methanol werden in einer Dean Stark-Falle während 2 Stunden gesammelt. Die Reaktionsmischung wird dann bei einem Druck von 20 mm Hg weitere 25 Stunden erhitzt, wobei man während dieser Zeit weitere 9,5 ml Methanol sammelt. Die Reaktionsmischung wird in einer Lösungsmittelmischung aus etwa 700 ml Benzol und Äther gelöst und mit Eisessig neutralisiert. Die Lösung wird dann mit Wasser, Natriumcarbonatlösung und Wasser gewaschen und schließlich über Natriumsulfat getrocknet. Das Rohprodukt wird erhalten, indem man das Benzol und den Äther unter vermindertem Druck entfernt. Nicht-umgesetztes Methyl-3-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionat und andere flüchtige Verunreinigungen werden durch Destillation mit einem Abstreiffilm-Verdampfer (wiped film evaporator) entfernt, wobei die Wandtemperatur zuerst 180 bis 200°C, dann 255°C beträgt

109884/1978

und der Druck im Bereich von 1 bis 5 μ gehalten wird. Das so isolierte Produkt ist eine sirupartige Flüssigkeit.

Analyse: Neutralisations-Äquivalentgewicht

Berechnet:	357,5
Gefunden:	378

Beispiel 4

Triäthylenglykolbis-[3-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionat] (Stabilisator 6)

193 g Methyl-3-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionat und 0,266 g Lithiumhydrid wurden zusammen in trockener Stickstoffatmosphäre vermischt. 45 g Triäthylenglykol wurden zugefügt, und die Reaktionsmischung wurde in einem Ölbad 10,75 Stunden auf eine Temperatur von 115°C und dann weitere 5 Stunden auf 115 bis 152°C erhitzt. 17,5 ml Methanol wurden während dieser Zeit gesammelt. Die Reaktionsmischung wird auf Raumtemperatur abgekühlt, und dann werden 3,6 ml Essigsäure zugefügt. Die Mischung wird in 600 ml Heptan gegossen. Beim Animpfen kristallisiert das Produkt. Man filtriert und kristallisiert zweimal aus 800 ml Heptan um. Ausbeute: 163,4 g eines weißen kristallinen Produkts, F = 109,5 bis 110°C.

Analyse: C₄₀H₆₂O₈

Berechnet:	C 71,61	H 9,32 %
Gefunden:	72,35	9,39 %

Beispiel 5

Polyäthylenglykolbis-[3-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionat] (Stabilisator 7)

13,7 g Polyäthylenglykol [H(OCH₂CH₂)₈₋₉OH, Carbowax 400] wurden in trockenem Pyridin gelöst. Zu der Lösung fügt man langsam 22 g 33%-ige Benzollösung von 3-(3,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxyphenyl)-propionylchlorid zu. Während der Zugabe des Chlorids wird die Temperatur bei 13 bis 15°C gehalten. Die Reaktionsmischung wird dann bei Raumtemperatur während 1 Stunde gehalten,

und danach wird das ausgefallene Pyridinhydrochlorid durch Filtration entfernt. Das Filtrat wird mit 2n-Chlorwasserstoffsäure und Wasser gewaschen. Die Benzolschicht wird über Natriumsulfat getrocknet, und das Lösungsmittel wird entfernt. Das entstehende milchartige viskose Öl wird im Hochvakuum getrocknet, wobei man 31 g Diester-Mischung erhält.

Beispiel 6

Das allgemeine Verfahren von Beispiel 5 wird wiederholt, wobei man Polyäthylenglykol mit den folgenden verschiedenen Molekulargewichten verwendet:

- a) Molekulargewicht 950 - 1050: Carbowax 1000 (Stabilisator 8)
- b) Molekulargewicht 500 - 600: Carbowax 1500W (Stabilisator 9)

Beispiel 7

Da die Oxydation von organischem Material bei Umgebungstemperaturen, selbst in Abwesenheit von Antioxydantien, langsam ist, muß man, um die Wirkung der Antioxydantien zu untersuchen, bei hohen Temperaturen arbeiten, um Ergebnisse innerhalb einer bestimmten Zeit zu erhalten.

Das verwendete Verfahren bestand darin, daß man nicht-stabilisiertes Polypropylenpulver (Hercules Profax 6501) mit 0,1 Gewichts-% Stabilisator 6 und 0,3 Gewichts-% Distearylthiodipropionat (DSTDP) gut vermischte. Das vermischte Material wurde dann auf einer Zwei-Walzen-Mühle bei 182°C während 5 Minuten vermahlen, und danach wurde das stabilisierte Polypropylen in Folien von der Walze entnommen und abkühlen gelassen.

Die gemahlene Polypropylenfolie wurde dann in kleinere Stücke geschnitten und 7 Minuten auf einer hydraulischen Presse bei 218°C und einem Druck von 141 kg/cm² (2000 pounds per square inch) gepreßt. Die entstehende Folie, die 0,0635 mm dick war, wurde auf ihre Beständigkeit gegenüber beschleunigtem Altern in einem Druckluftofen bei 150°C untersucht. Man fand, daß sich nicht-stabilisiertes Polypropylen innerhalb von 3 Stunden

109884/1978

zu zersetzen begann. Polypropylen, das den Stabilisator 6 und DSTDP enthielt, zersetzte sich jedoch während 1150 Stunden nicht.

Auf ähnliche Weise wurde Polypropylen, das 0,1 Gewichts-% des Stabilisators 1 und 0,3 % DSTDP enthielt, während 1250 Stunden stabilisiert.

Polypropylen, das 0,1 % des Stabilisators 1a und 0,3 % DSTDP enthielt, wurde während 620 Stunden stabilisiert.

Beispiel 8

Eine Mischung aus Nylon-66-Flocken und 0,5 Gewichts-% Stabilisator 6 wird mit einem technischen 1,9 cm (3/4 inch) 24:1 L/D-Extruder bei etwa 280°C extrudiert. Die stabilisierte Probe wurde in einem Druckluftofen auf 140°C erhitzt, und sie behielt während 108 Stunden mehr als 50 % ihrer ursprünglichen spezifischen Viskosität, wohingegen eine nicht-stabilisierte Probe über 50 % ihrer ursprünglichen Viskosität während 14 Stunden beibehielt.

Beispiel 9

0,5 g der Verbindung des Stabilisators 6 und eine gleiche Menge Kolophoniumsäure wurden zusammen mit 50 ml Wasser unter Bildung einer stabilen Dispersion homogenisiert. Diese Dispersion wird zu 500 ml SBR-Latex-Emulsion (SYMPOL 1500, TEXAS US CHEMICAL CO.) in einem 2 l-Becherglas gegeben, wobei man gut rührte. Durch Zugabe von 6%-iger Natriumchloridlösung unter heftigem Rühren, bis ein p_H -Wert von 3,5 erreicht ist, wird die Emulsion koaguliert. Man rührt anschließend weiter während etwa 1/2 Stunde. Die Dispersion wird durch Mull durchgeseiht und dann mit destilliertem Wasser gespült. 12,7 cm x 12,7 cm x 0,635 mm- (5" x 5" x 25 mil)-Platten werden dann bei 125°C während 3 Minuten und einem Preßdruck von 20 t gepreßt. Die Blöcke werden in Proben von 2,54 x 3,8 cm (1" x 1 1/2") geschnitten, auf Aluminiumbahnen gelegt und in einem Druckluftofen bei 100°C aufbewahrt und in Abständen von 12, 24, 48 und 95 Stunden untersucht.

0,5 g-Proben der Versuchsstücke werden dann jeweils in 100 ml Toluol gelöst, und die Viskosität der entstehenden Lösung wird mit einem Cannon Fenske Series 75-Viskosimeter bei 75°C in einem Wasserbad mit konstanter Temperatur bestimmt. Die Toluollösungen wurden ebenfalls auf ihren Gehalt an festen Stoffen bzw. auf ihren Gel-Gehalt untersucht. Die erhaltenen Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle angegeben, wo auch die Ergebnisse zum Vergleich von nicht-stabilisiertem SBR aufgeführt sind.

	% Retention von η spez. bei der angegebenen Alterungszeit			
	12 Stunden	24 Stunden	48 Stunden	96 Stunden
Mit 0,5 % Stabilisator 6 stabilisierte Probe	92	92	81	20% Gel. ⁺⁾
Nicht-stabilisierte Probe	55% Gel.	60% Gel.	60% Gel.	80% Gel. ⁺⁾
$\eta_{\text{spez.}} = \frac{\eta^{-1}}{\eta^0} \quad \eta^0 = \text{Viskosität von Toluol}$				
$\% \text{ Retention Visk.} = \frac{\eta_{\text{spez. nichtgealterte Probe}}}{\eta_{\text{spez. gealterte Probe}}}$				

⁺⁾ Wenn die Toluollösung Gel enthält, wird die Zersetzung durch den Grad des Gel-Gehaltes bestimmt. Der Gel-Gehalt von Toluollösungen, die Gel enthalten, wird folgendermaßen bestimmt:

Eine kleine Aluminiumschale wird gewogen, und dann gibt man 10 ml einer filtrierten Toluollösung mit einer Pipette in die Schale. Das Lösungsmittel wird im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz entfernt. Das Gewicht des Rückstands ist der Netto Gehalt an Kautschuk von 10 ml. Die Differenz von 0,050 g Rückstand ist bedingt durch das Gel, das durch Filtration entfernt wurde.

$$\% \text{ Gel} = \frac{0,050 - \text{Gewichts des Rückstands}}{0,050} \times 100$$

109884/1978

Beispiel 10

0,5 g des Stabilisators 6 werden in 100 g nicht-stabilisiertes Polyacetalharz eingearbeitet, indem man mit einem Brabender-Plasticorder bei 200°C während 7 Minuten folgendermaßen mischt: Während 0 bis 15 Sekunden bei 20 UpM, und dann gibt man in die Mischkammer die Hälfte der Pellets aus Polyacetal, 15 bis 30 Sekunden mit 20 UpM, dann wird der Stabilisator zugefügt, 20 Sekunden bis 1 Minute, 20 UpM, und dann werden die restlichen Pellets aus Polyacetalharz zugefügt, während 1 bis 2 1/2 Minuten erhöht man die Rührgeschwindigkeit langsam auf 100 UpM und rührt 2 1/2 bis 7 Minuten bei 100 UpM. Die geschmolzene Probe wird dann mit destilliertem Wasser abgeschreckt und entfernt. Die Probe wird dann zu 0,635 mm-Folien (25 mil) bei 230°C und 422 kg/cm² (6000 p.s.i.) gepreßt. Kleine Streifen (5,000 g) der 0,635 mm- (25 mil)-Polyacetalfolie werden gewogen und in zuvor gewogene Kulturgläser (25 x 125 mm) gegeben. Die Behälter bzw. Röhrchen werden dann auf einem Metallgestell in ein rotierendes Gestell in einem Druckluftofen bei 230°C während 45 Minuten gegeben. Nach der Entfernung aus dem Ofen werden die Gläser, die die Proben enthalten, gewogen, und der Gewichtsverlust wird als % des ursprünglichen Gewichts berechnet. Die stabilisierte Probe verliert weniger als 2 % ihres ursprünglichen Gewichts.

Beispiel 11

Triäthylenglykol-bis-[3-(3-tert.-butyl-4-hydroxy-5-methylphenyl)-propionat] (Stabilisator 10)

15 g Triäthylenglykol (0,10 Mol) und 0,48 g Lithiumamid wurden zusammen mit 55,5 g Äthyl-3-[(3-tert.-butyl-5-methyl)-propionat] auf 125°C erhitzt, wobei sich Äthanol zu entwickeln begann. Die Reaktionsmischung wurde dann während 105 Stunden auf 130 bis 135°C und während 3,75 Stunden auf 155 bis 157°C erhitzt, wobei während dieser Zeit 11,4 ml Äthanol abdestillierten. Schließlich wurde die Schmelze 1,5 Stunden bei 15 mm Hg auf 155 bis 157°C erhitzt. 1,6 g Eiseesig wurden dann zu der Schmelze bei 50°C zugegeben, wobei die Farbe von Purpur zu Gelb

wechselte. Das Produkt wird in 150 ml Benzol gelöst, und die trübe Lösung wird nacheinander mit Wasser, wäßriger 6n-Chlorwasserstoffsäure, wäßrigem 2n-Natriumhydroxyd und schließlich mit Wasser bis zur Neutralität gewaschen. Nach dem Trocknen über wasserfreiem Natriumsulfat wird das Benzol durch Destillation unter vermindertem Druck entfernt. Der isolierte Rückstand wird mit Heptan und Cyclohexan verrieben, wobei Kristallisation auftritt. Die Kristalle werden abfiltriert und aus einer Lösungsmittelmischung aus 150 ml Isopropanol und 60 ml Wasser und schließlich aus Nitromethan umkristallisiert. Man erhielt weiße Kristalle vom F = 76 bis 78°C.

Analyse:

Berechnet: C 69,59 H 8,58 %

Gefunden 69,39 8,79 %

Beispiel 12

Triäthylenglykol-bis-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxybenzoat)
(Stabilisator 11)

21,5 g 3,5-Di-tert.-butyl-4-hydroxybenzoylchlorid (0,08 Mol) wurden in trockenem Toluol gelöst, wobei man 81,7 ml Lösung erhielt, und diese Lösung fügte man tropfenweise bei 10 bis 15°C während einer Zeit von 10 Minuten zu einer Dispersion von 6,0 g Triäthylenglykol (0,04 Mol) und 10,3 g N,N-Dimethylanilin (0,085 Mol) in 250 ml trockenem Toluol zu. Die trübe Reaktionsmischung wird dann über Nacht bei Raumtemperatur (etwa 19 Stunden) gerührt. Die Reaktionsmischung wird dann 2 Stunden auf 80 bis 85°C erhitzt. Unlösliche Stoffe, die hauptsächlich aus Dimethylanilinhydrochlorid bestehen, werden abfiltriert, und das Toluolfiltrat wird nacheinander mit Wasser, 2n-Natriumhydroxyd und Wasser bis zur Neutralität gewaschen. Die Toluollösung wird über wasserfreiem Natriumsulfat getrocknet. Das Toluol wird durch Destillation unter verminderten Druck entfernt. Der Toluolrückstand wird zuerst aus n-Heptan und dann aus einer Lösungsmittelmischung aus 200 ml Heptan und 15 ml Isopropanol und schließlich aus n-Heptan umkristallisiert. Man erhält weiße Kristalle des gewünschten Produkts, die bei 88 bis 91°C schmelzen.

109884/1978

Analyse:

Berechnet: C 70,33 H 8,85 %

Gefunden: 70,33 8,97 %

Beispiel 13

Polypropylen-Bestrahlungs-Versuch

- a) 0,2 Gewichts-% Di-n-octadecyl-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxybenzyl)-phosphonat oder
- b) 0,2 Gewichts-% Di-n-octadecyl-(3,5-di-tert.-butyl-4-hydroxybenzyl)-phosphonat und 0,3 Gewichts-% Stabilisator 11 werden in destilliertem Methylenchlorid gelöst und mit Polypropylen (Hercules Profax 6501) in einem Hobart-Mischer vermischt. Das vermischte Material wird dann auf einer Zwei-Walzen-Mühle 5 Minuten bei 182°C vermahlen. Die vermahlene Folie wird dann unter Druck bei 220°C in einen 0,125 mm (5 mil) dicken Film mit einer Vierfach-Form mit Fensterrahmen (4-cavity window frame mold) verformt. Als Formdruck verwendet man 2 Minuten den Kontaktdruck und 2 Minuten einen Druck von 12,3 kg/cm² (175 psi). Danach werden die Proben in der Presse mit Wasser gekühlt.

Die 0,125 mm-(5 mil)-Filme werden auf Probenkarten, die Fenster haben, befestigt, und die man in ein IR-Spektrophotometer einschieben kann. Die Kartenhalter, die den Film enthalten, werden mit einer FS/BL-Einheit bestrahlt, und Messungen bei 5,85 nm werden periodisch mit einem IR-Spektrophotometer durchgeführt. Man betrachtet eine Probe als nicht mehr in Ordnung, wenn sie eine Carbonylabsorption von 0,5 Einheiten erreicht.

Zeit bis zum Versagen (Stunden)

a: 220

b: 530

Beispiel 14

Schmelzflußtest von Polyäthylen mit hoher Dichte

Die zu untersuchende Stabilisatorverbindung wird mit dem Lösungsmittel vermischt, wobei man frisch destilliertes Methylen-

chlorid und das in Beispiel 13 beschriebene Verfahren verwendete und gepulvertes Polyäthylenharz (Philips-Art) einsetzte. Die anfängliche Schmelzflußgeschwindigkeit des Harzes beträgt 1,25 g/10 Minuten. Das Lösungsmittel wird dann in einem Vakuumofen über Nacht bei Raumtemperatur entfernt. Die Mischung wird dann bei 232°C (450°F) extrudiert und pelletisiert. Eine kleine Probe wird für die Schmelzflußgeschwindigkeitsbestimmung zurückgehalten, und das Pellet wird viermal re-extrudiert und re-pelletisiert, wobei nach jeder Extrusion eine Probe zurückbehalten wird. Die Schmelzflußgeschwindigkeiten nach 1, 3 und 5 Extrusionen werden in einem Extrusionsplastometer bei einer Belastung von 3700 g und einer Düse von 2,095 mm bestimmt. Die Schmelzflußgeschwindigkeit nimmt mit jeder Extrusion ab, da sich das Polyäthylen zersetzt und Vernetzung stattfindet.

Ergebnisse

<u>Stabilisator</u>	<u>Anzahl der Extrusionen</u>		
	<u>1</u>	<u>3</u>	<u>5</u>
6	0,90	0,85	0,81
10	0,85	0,71	0,64
1	0,81	0,68	0,60
kein	0,85	0,32	0,25

Beispiel 15

Ofenalterungstest von EDPM-Kautschuk

a) Extraktion des Antioxydants aus technischem Kautschuk

Das Antioxydant, das in dem EPDM-Kautschuk, Epsyn 70 A von Copolymer Rubber Co., enthalten war, wurde extrahiert, indem man den Kautschuk dreimal in Toluol löste und erneut mit Isopropanol ausfällte. Der Kautschuk aus der dritten Ausfällung wurde im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

b) Herstellung der Testproben

Toluollösungen wurden hergestellt, die 2,5 Gewichts-% des extrahierten EPDM-Kautschuks und 0,0025 Gewichts-% des Antioxydants, das untersucht werden sollte, enthielten. (Die Konzen-

109884/1978

tration an Antioxydans in dem Kautschuk betrug 0,1 Gewichts-% Kautschuk.) 5. Tropfen der entstehenden Lösung wurden auf eine Natriumchloridscheibe mit einem Durchmesser von 2,54 cm (1 inch) gegeben und darauf schnell verteilt, um ein einheitliches Bedecken zu erzielen, und dann wurde das Lösungsmittel schnell verdampft, wobei man einen dünnen Kautschukfilm erhielt. Die Dicke des Films wurde unter Verwendung des Grundlinienverfahrens durch die C-H-Infrarot-Absorptionsbande bei 1460 cm^{-1} bestimmt. Die gewünschte Dicke entspricht einer C-H-Absorption von 0,25 bei 1460 cm^{-1} . Man fand, daß in diesem Dickenbereich die Zeit bis zum Versagen der Dicke proportional war.

c) Ofenalterung

Der Kautschukfilm auf der Natriumchloridplatte wurde in einen Druckluftofen bei 150°C gegeben, der mit der niedrigsten Strömung betrieben wurde. Die Proben wurden periodisch auf Carbonylabsorption bei 1715 cm^{-1} unter Verwendung des Grundlinienverfahrens untersucht. Man nahm an, daß eine Probe versagte, wenn eine Carbonylabsorption von 0,02 erreicht war. Nachdem man die Anzahl der Stunden bis zum Versagen erhalten hatte, wurde eine Korrektur durchgeführt, um für den Unterschied in der Dicke, der zwischen den einzelnen Filmproben vorhanden war (wie oben bestimmt), und der gewünschten Dicke von 0,25 bei 1460 cm^{-1} zu kompensieren.

Ergebnisse

<u>Stabilisatoren</u>	<u>Stunden bis zum Versagen</u>		
1a	5,4	4,7	4,5
1	21,3	11,2	12,8
6			13,1
kein			1,8

Beispiel 16

Ofenalterung von Emulsions-SBR

a) Herstellung von Stabilisator-Emulsionen oder -Dispersionen

Das Antioxydans, das untersucht werden soll, wird durch ein Sieb mit einer lichten Maschenweite von 0,074 mm (200 mesh

screen) gegeben, und 0,5 g (für 0,5 Gewichts-% Kautschuk) werden in einen 250 ml-Mischbehälter gegeben. Eine äquivalente Menge (0,5 g) Dresinate 731 werden zusammen mit 50 ml Wasser zugefügt, und dann homogenisiert man bei hoher Geschwindigkeit, bis man eine stabile Dispersion erhält. Im allgemeinen sind dazu 5 Minuten erforderlich.

b) Koagulation von krümeligem Kautschuk aus der Emulsion

500 ml SBR-Latex-Emulsion, die 100 g Kautschuk enthielt und die zuvor unter Stickstoff aufbewahrt worden war, wird in ein 2 l-Becherglas gegeben und heftig mit einem "lightnin^R"-Rührer gerührt. Mit 0,5n-NaOH wird der p_H -Wert auf 10,5 eingestellt.

Zu dieser Emulsion fügt man die oben hergestellte Dispersion des Antioxydants zu. Nach 5 Minuten Rühren werden bei p_H 10,5 50ml 25%-ige NaCl-Lösung zugefügt, wobei sich ein crèmeartiger Zustand ausbildet. Unter heftigem Rühren wird dann eine 6%-ige NaCl-Lösung mit einem p_H -Wert von 1,5 in dünnem Strom zugefügt. Wenn ein p_H -Wert von 6,5 erreicht ist, beginnt sich der Kautschuk zu koagulieren, und um ein einheitliches Rühren zu gewährleisten, muß die Zugabe langsamer erfolgen. Die Zugabe von 6%-iger NaCl-Lösung wird beendet, wenn der p_H -Wert 3,5 erreicht. Dazu sind im allgemeinen 450 bis 500 ml erforderlich. Die Aufschlammung aus koaguliertem krümeligen Kautschuk wird dann eine weitere halbe Stunde gerührt, und der p_H -Wert wird erneut geprüft und nötigenfalls auf 3,5 eingestellt. Man klärt dann durch Mull und spült mit destilliertem Wasser. Dreimaliges Dispergieren in destilliertem Wasser wäscht alle Salze aus. Der Kautschuk wird dann getrocknet, zuerst mit Dampfdüsen und schließlich unter Hochvakuum bei 40 bis 45°C bis zur Gewichtskonstanz.

c) Pressen der Platten

4 Platten, 12,7 cm x 12,7 cm x 0,635 mm (5" x 5" x 25 mil), wurden in einer Form in einer Wabash-Presse [7,5 cm (3") Pressendurchmesser] gleichzeitig gepreßt.

d) Preß-Zyklus

Heiße Presse: 125°C, 20 t Druck in der Presse, 3 Minuten
Kalte Presse: 20 t Preßdruck, 2 Minuten

e) Ofenalterung und Viskositätsbestimmung

Recht klare Platten, die so erhalten wurden, wurden in Proben von 2,5 x 3,8 cm (1" x 1 1/2") geschnitten. Sie wurden auf Aluminiumbahnen gelegt und in einem Blue M-Druckluftofen (die Strömung minimal eingestellt) bei 100°C in den folgenden Zeitabständen aufbewahrt: 12, 24 und 41 Stunden.

Eine 0,500 g-Probe des ofengealterten Materials wird dann in 100 ml Toluol in einem volumetrischen Kolben gelöst, indem man mindestens 24 Stunden einweicht, und dann werden etwa 15 ml durch einen gesinterten Glastrichter, der mit High Flow Super Cel. gepackt ist, filtriert. Dadurch werden feine Teilchen entfernt, und man erhält besser reproduzierbare Viskositätswerte. Die Viskosität der klaren Lösung wird dann mit einem Cannon-Fenske-Series 75-Viskosimeter bei 25°C in einem Wasserbad mit konstanter Temperatur bestimmt. Drei Ablesungen, die nicht um mehr als $\pm 0,2$ Sekunden differieren, zeigen eine annehmbare Reproduzierbarkeit an; sonst sollte die Lösung erneut filtriert werden.

Berechnungen

$$\eta_{\text{spez.}} = \frac{\eta - 1}{\eta_0}$$

η_0 = Viskosität von Toluol

$$\% \text{ Retention Visk.} = \frac{\eta_{\text{spez. nichtgealterte Probe}}}{\eta_{\text{spez. gealterte Probe}}} \times 100$$

Ergebnisse

<u>Stabilisator</u>	<u>% Retention der spezifischen Viskosität (Stunden)</u>			
	<u>0</u>	<u>12</u>	<u>24</u>	<u>41</u>
1a	100	57,1	Gel	Gel
1	100	60,8	51,5	Gel
6	100	92,4	91,8	80,7
kein	100	Gel	Gel	Gel

Beispiel 17

Ofenalterungstest von Polybutadien

a) Herstellung von Polybutadienkautschuk, der frei von Anti-oxydants ist

In Lösung polymerisiertes Polybutadien, Solprene 201 von Phillip Petroleum Co., (30 g) wurde in Toluol (500 ml) unter Rühren gelöst und langsam unter heftigem Rühren in 2500 ml Isopropanol gegeben. Der ausgefällte Kautschuk wurde durch Filtration abgetrennt. Diese Lösungs-Ausfällungs-Behandlung wurde zweimal wiederholt. Der schließlich ausgefällte Kautschuk wurde in einem Vakuumofen bei Raumtemperatur getrocknet. Eine 5-gewichtsprozentige Lösung dieses nicht-stabilisierten Kautschuks wurde in Toluol hergestellt und unter Stickstoffatmosphäre aufbewahrt.

b) Herstellung der Proben

Das gleiche Verfahren, das man zur Herstellung von EPDM-Kautschuk verwendet hatte, wird zur Herstellung der Kautschukfilme auf Natriumchloridscheiben verwendet mit der Ausnahme, daß die gewünschte Dicke einer C-H-Absorption von 0,20 bei 1460 cm^{-1} entspricht.

c) Ofenalterung

Man verwendet das gleiche Verfahren wie in Beispiel 15 c).

Ergebnisse

<u>Stabilisator</u>	<u>Zeit bis zum Versagen (Minuten)</u>	
1	33,28	34,29
kein		<u>Ca 2</u>

Beispiel 18

Celcon, ein im Handel erhältliches Polyacetalharz (Celanese), wurde dreimal mit frisch destilliertem Äthylenchlorid extrahiert. Die Extraktionen wurden die beiden erstenmale bei 65°C während 24 Stunden und das drittemal während 4 Stunden durchgeführt. Das entstehende Harz, das kein Antioxydants enthielt, wurde unter Vakuum getrocknet, um das Lösungsmittel zu entfernen, und dann für die Antioxydants-Prüfung verwendet. Die Lösungsmittel-extraktion entfernte das Antioxydants vollständig, aber extrahierte nicht den Säureakzeptor Dicyandiamid.

a) Herstellung der Formulierungen

0,25 g des Antioxydants, das untersucht werden sollte, wurden in 50 g extrahiertes Harz eingearbeitet, indem man 7 Minuten bei 200°C in einem Brabender-Plasti-Corder vermahlte. Die vermahlene Formulierung wurde anschließend zu einer 1,0 mm-(40 mil)-Folie bei 215°C und 24,6 kg/cm² (350 psi) während 90 Sekunden verpreßt und dann schnell in einer kalten Presse bei 24,6 kg/cm² ab ekühlt. Diese Folien wurden anschließend 2 Minuten bei Kontaktdruck und 3 Minuten bei 24,6 kg/cm² (350 psi) bei 215°C erneut verformt, wobei man Platten erhielt mit einer Größe von 3,8 cm x 2,7 cm x 3 mm (1 1/2 in. x 2 1/4 in. x 125 mil).

b) Ofenalterung

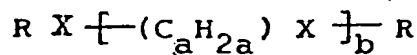
Jeweils zwei Proben wurden gewogen und in einem Druckluftofen bei 140°C gealtert, und der Gewichtsverlust wurde periodisch bestimmt. Die Zeit bis zu einem 4%-igen Verlust an Gewicht wird bestimmt, indem man die erhaltenen Daten graphisch darstellt und auf einen 4%-igen Verlust extrapoliert.

Ergebnisse

<u>Stabilisator</u>	<u>Stunden bis zu einem 4%-igen Gewichtsverlust</u>
10	2060
1	1850

P a t e n t a n s p r ü c h e =====

1.) Verbindung der Formel

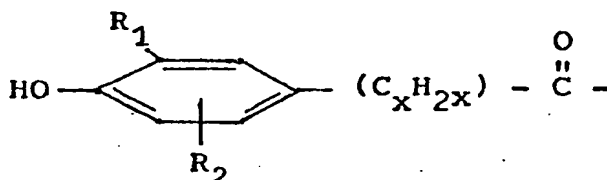


worin X Sauerstoff oder Schwefel

a 2 bis 6

b 3 bis 40

und R



bedeuten,

wobei in der obigen Formel

R₁ eine Alkylgruppe mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen,

R₂ Wasserstoff oder eine Alkylgruppe mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen und

x 0 bis 6

darstellen.

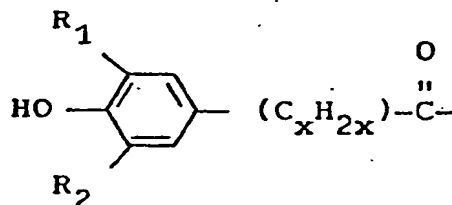
2.) Verbindung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß

X Sauerstoff

a 2 bis 4

b 3 bis 28 und

R



bedeuten, worin

R₁ und R₂ unabhängig voneinander Alkylgruppen mit 1 bis

109884/1978

4 Kohlenstoffatomen und
x 0 bis 2

darstellen.

- 3.) Verbindung gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß R_1 und R_2 tert.-Butyl bedeuten.
- 4.) Verbindung gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß b 3 bedeutet.
- 5.) Verwendung einer Verbindung gemäß Anspruch 1 zum Stabilisieren von organischem Material, das üblicherweise der oxydativen Zersetzung unterliegt.
- 6.) Verwendung einer Verbindung gemäß Anspruch 2 zum Stabilisieren von organischem Material, das üblicherweise der oxydativen Zersetzung unterliegt.
- 7.) Verwendung einer Verbindung gemäß Anspruch 3 zum Stabilisieren von organischem Material, das üblicherweise der oxydativen Zersetzung unterliegt.
- 8.) Verwendung einer Verbindung gemäß Anspruch 4 zum Stabilisieren von organischem Material, das üblicherweise der oxydativen Zersetzung unterliegt.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)